

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-184086

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

G03F 7/032

501

G03F 7/032

501

C08G 59/17

C08G 59/17

59/20

59/20

59/62

59/62

G03F 7/004

501

G03F 7/004

501

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-350297

(22) 出願日

平成9年(1997)12月19日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 馬場 孝幸

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 八月朔日 猛

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 上坂 政夫

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、永久レジスト及び硬化物

(57) 【要約】

【課題】 写真法によりパターン精度の良いレジスト形成がアルカリ水溶液を用いた現像で可能であり、フルアディティブ法の無電解銅めっき液に十分に耐え、また、はんだ付け工程の260℃前後の温度にも耐える耐熱性、及びはんだ付け時に用いるフラックスを洗浄する有機溶剤に対する耐溶剤性を備えていて、最終製品まで除去することなく使用される難燃性の永久レジスト硬化物を提供すること。

【解決手段】 本発明は下記の成分(イ)、(ロ)、

(ハ)、(ニ)、(ホ)及び(ヘ)からなるプリント配線板用永久レジスト。

(イ) エポキシ当量120~500の多官能エポキシ樹脂、(ロ) エポキシ当量120~500の臭素化多官能エポキシ樹脂、(ハ) 少なくとも1個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するフェノールノボラック型熱硬化剤、(ニ) エポキシアクリレート又はエポキシメタクリレート化合物、(ホ) 多官能光重合性モノマーからなる希釈剤、(ヘ) 光重合開始剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) エポキシ当量120～500の多官能エポキシ樹脂、(ロ) エポキシ当量120～500の臭素化多官能エポキシ樹脂、(ハ) 少なくとも1個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するフェノールノボラック型熱硬化剤、(ニ) エポキシアクリレート又はエポキシメタクリレート化合物、(ホ) 多官能光重合性モノマーからなる希釈剤、及び(ヘ) 光重合開始剤からなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 成分(ロ)の臭素化多官能エポキシ樹脂が、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールF型エポキシ樹脂又は臭素化ノボラックエポキシ樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の樹脂組成物を含むことを特徴とするプリント配線板用永久レジスト。

【請求項4】 請求項3記載のプリント配線板用永久レジストが多層プリント配線板中で光・熱処理されてなることを特徴とする永久レジスト硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にプリント配線板用永久レジストとして有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プリント配線板は銅張積層板を用い、銅箔の回路に不要な部分をエッチングにより除去するサブトラクティブ法によって製造されているが、このサブトラクティブ法は、ファインパターン、高密度配線板を形成するのが困難であること、また、小径スルーホール、バイアホールが電気めっきでは均一に行えないことなどの欠点を有し、電子機器の高密度化に対応しきれなくなっているのが現状である。これに対し最近、絶縁基材よりなる積層板に接着剤層を形成し、そこへ無電解めっきにより回路及びスルーホールを形成するフルアディティブ法が注目されている。この方法では導体パターン精度はめっきレジストの転写精度のみで決定され、また導体部分が無電解めっきのみで形成されるため、高アスペクト比スルーホールを有する基板においても、スローイングパワーの高い均一なスルーホールめっきを行うことが可能である。これまでは一般民生用に適用とされてきたアディティブ法であるが、産業用、高密度、高多層基板製造プロセスとして実用され始めている。

【0003】一般に民生用途の基板製造のためのアディティブ法では、めっきレジストパターンはスクリーン印刷法によって転写されているが、高密度配線を有するプリント配線板を製造するためには、めっきレジストパターンを写真製版によって形成すること、すなわちフォトレジストを用いたフォトアディティブ法を採用することが必要となってくる。フォトアディティブ法に適したフォ

トレジスト本来の特性のほかに、次のような特性が要求される。現像は、1,1,1-トリクロロエタン系有機溶剤又はアルカリ水溶液に限定されるため、いずれかで現像可能であること。高温、高アルカリ性条件下で長時間行われる無電解めっきに耐えること、めっき処理後、永久レジストとして優れたソルダーレジスト特性を有すること、はんだ付け工程での260℃前後の温度にも耐える耐熱性、及びはんだ付け時に用いるフラックスを洗浄する有機溶剤に対する耐溶剤性を有すること、積層されても基板全体の熱的信頼性を低下させないこと、更には燃焼しないことなどである。現在、このアディティブ法に使用可能なフォトレジストも市販されているが未だ十分であるとはいえなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的とするところは、写真法によりパターン精度の良いレジスト形成がアルカリ水溶液を用いた現像で可能であり、フルアディティブ法の無電解銅めっき液に十分に耐え、また、はんだ付け工程の260℃前後の温度にも耐える耐熱性、及びはんだ付け時に用いるフラックスを洗浄する有機溶剤に対する耐溶剤性を備えていて、最終製品まで除去することなく使用される難燃性の永久レジスト及びその硬化物を提供するところにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明による樹脂組成物、プリント配線板用永久レジスト樹脂組成物及びその硬化物は、下記の組成を有し、永久レジストとしての優れた特性と、この永久レジストを用いたプリント配線板を製造し得ることを性能上の特長とするものである。即ち本発明は、下記の成分

(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)、(ホ)及び(ヘ)からなることを特徴とする樹脂組成物、該樹脂組成物を含むことを特徴とするプリント配線板用永久レジスト及びプリント配線板用永久レジストが多層プリント配線板中で光・熱処理されてなることを特徴とする永久レジスト硬化物である。(イ) エポキシ当量120～500の多官能エポキシ樹脂、(ロ) エポキシ当量120～500の臭素化多官能エポキシ樹脂、(ハ) 少なくとも1個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するフェノールノボラック型熱硬化剤、(ニ) エポキシアクリレート又はエポキシメタクリレート化合物、(ホ) 多官能光重合性モノマーからなる希釈剤、(ヘ) 光重合開始剤。

【0006】本発明に用いられる(イ)成分のエポキシ当量120～500の多官能エポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましく、エポキシ当量が500を越えるとアルカリ水溶液を用いた現像性の面で好ましくない。

【0007】(ロ)成分のエポキシ当量120～500の臭素化多官能エポキシ樹脂は、臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂も

しくは臭素化ノボラックエポキシ樹脂などが挙げられる。エポキシ当量が500を越えるとアルカリ水溶液を用いた現像性の面で好ましくない。難燃のためには臭素含有量を高くすれば効果は大きいとその反面、その疎水性のため現像性は低下する。難燃性と良好な現像性を両立できる範囲としては樹脂全体に対し臭素含有量を5~15重量%であり、さらに好ましくは8~12重量%である。

【0008】(ハ)成分の少なくとも1個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するフェノールノボラック型熱硬化剤としては、通常2核体以上のフェノールノボラック型熱硬化剤とグリシジル基を有するアクリレート又はメタクリレートを反応させて得られる。フェノールノボラックは3~5核体の範囲が取扱いの容易さの点で好ましい。グリシジル基を有するアクリレート又はメタクリレートは、例えば、グリシジリアクリレート、グリシジリメタクリレートが反応性、入手の容易さ等により好ましいものである。本発明の目的、即ち、光重合しアルカリ現像性に優れた、パターン精度の良い永久レジストを得るためには、(ハ)成分として、1分子中に1個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基及び1個以上のフェノール性水酸基を有するフェノールノボラック型熱硬化剤が好適である。かかる化合物を得るためには、フェノールノボラックの水酸基1当量に対してグリシジル基を有するアクリレート又はメタクリレートのエポキシ基0.2~0.6当量が適当である。

【0009】(ニ)エポシアクリレート又はエポキシメタクリレート化合物としては、特に限定されるものではないが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、又は脂肪族エポキシ化合物などのエポキシ化合物と、アクリル酸又はメタクリル酸を反応させることにより得られる。

【0010】(ホ)多官能光重合性モノマーからなる希釈剤としては、1分子中に少なくとも2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物が挙げられる。例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート等である。好ましいモノマーとしては、光硬化後の耐現像液性のよい3~4官能のトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペン

タエリスリトールテトラアクリレートである。これら多官能光重合性モノマーは、単独で用いても、併用して用いてもかまわず、現像特性と硬化物特性とのバランスにより、配合量を決定することができる。

【0011】(ヘ)光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類、チオキサソソ、2-クロルチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2,4-ジメチルチオキサソソなどのチオキサソソ類、エチルアントラキノン、ブチルアントラキノンなどのアルキルアントラキノン類などを挙げることができる。これらは単独、あるいは2種以上の混合物として用いられる。この光重合開始剤の添加量は、通常0.1~10重量%の範囲で用いられる。

【0012】その他、本発明の永久レジストには必要に応じて、硬化物物性の向上のために硫酸バリウムなどの無機フィラー、保存安定性のために紫外線防止剤、熱重合防止剤、可塑剤などが添加できる。これらの成分からなる本発明の永久レジストは、高解像度でアルカリ水溶液による現像性に優れる。特に、アルカリ水溶液に対する溶解性については、成分(ハ)の少なくとも1個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するフェノールノボラック型熱硬化剤のフェノール性水酸基によるものである。そして前述のように、この官能基が残存する光硬化物は、耐アルカリ性、耐薬品性、電気特性等の悪いレジストとなるが、本発明の永久レジスト樹脂組成物は、光硬化、現像後の熱硬化反応が主体の樹脂組成物であり、後熱処理により、(イ)、(ロ)成分のエポキシ樹脂のグリシジル基が、(ハ)成分中のフェノール性水酸基と熱硬化反応し、要求諸特性に優れた主骨格を形成するものである。従って、高温、高アルカリ性条件下で長時間行われる無電解めっきに耐える永久レジスト硬化物となる。

【0013】本発明による永久レジストは、フルアディティブ用接着剤上に20~60μmの厚みで塗布し、60~100℃、5~10分間程度の熱処理で溶剤除去固形化またはプレポリマー化して、レジスト層を形成する。また、予めキャリアーフィルム上に塗布し、上記と同様の条件でプレポリマー化したフィルム状のものを接着剤層上に積層してもよい。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。
《合成例1》[メタクリロイル基含有フェノールノボラ

ック型熱硬化剤の合成]

フェノールノボラック型熱硬化剤として、フェノライト TD-2090-60M(大日本インキ化学工業社製)不揮発分60%、MEKカット700g(OH約4当量)を2lのフラスコ中に投入し、トリブチルアミン1g、ハイドロキノン0.2gを添加し、110℃に加温した。その中へグリシジルメタクリレート284g(2モル)を30分間で滴下した後、110℃で5時間攪拌反応させた。

《合成例2》[メタクリロイル基含有ビスフェノールAノボラックの合成]

ビスフェノールAノボラックとして、フェノライトLF-4871(大日本インキ化学工業社製:不揮発分60%メチルエチルケトン溶液)800g(OH約4当量)を2lのフラスコ中に投入し、ハイドロキノン0.2gとグリシジルメタクリレート284g(2モル)を加え、110℃に加温した。その中へトリブチルアミン1gを添加した後、110℃で5時間攪拌反応させた。

《合成例3》[カルボキシル基含有エポキシアクリレートの合成]

2lのフラスコ中にビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポコート828(油化シェルエポキシ社製:エポキシ当量190)760g(4当量)と重合禁止剤としてメトキシフェノール1gを加えた後、アクリル酸288g(4モル)、ベンジルジメチルアミン1g添加して100℃で6時間攪拌反応させた。その後、無水コハク酸160g(1.6モル)を加え、80℃で3時間攪拌反応させた。

【0015】《実施例1》エポコート828 10g、BREN-S(日本化薬社製:エポキシ当量275、Br化率36%)15g、合成例1のメタクリロイル基含有フェノールノボラック型熱硬化剤50g、合成例3のカルボキシル基含有エポキシアクリレート15gとトリメチロールプロパントリアクリレート15gを混合し、光開始剤としてイルガキュア651(チバ・ガイギー社製)3gと熱硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィン0.2gを添加して、永久レジストとした。

【0016】《実施例2》エポコート828 10g、BREN-S 15g、合成例2のメタクリロイル基含有ビスフェノールAノボラック型熱硬化剤50g、合成例3のカルボキシル基含有エポキシアクリレート15gとトリメチロールプロパントリアクリレート15gを混合し、光開始剤としてイルガキュア651(チバ・ガイギー社製)3gと熱硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィン0.2gを添加して、永久レジストとした。

【0017】《実施例3》エポコート828 10g、エポコート5050(油化シェルエポキシ社製:エポキシ当量395、Br化率49%)15g、合成例1のメタクリロイル基含有フェノールノボラック型熱硬化剤

50g、合成例3のカルボキシル基含有エポキシアクリレート15gとトリメチロールプロパントリアクリレート15gを混合し、光開始剤としてイルガキュア651(チバ・ガイギー社製)3gと熱硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィン0.2gを添加して、永久レジストとした。

【0018】《実施例4》エポコート828 10g、エポコート5050 15g、合成例2のメタクリロイル基含有フェノールノボラック型熱硬化剤50g、合成例3のカルボキシル基含有エポキシアクリレート15gとトリメチロールプロパントリアクリレート15gを混合し、光開始剤としてイルガキュア651(チバ・ガイギー社製)3gと熱硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィン0.2gを添加して、永久レジストとした。

【0019】《比較例1》エポコート828 20g、合成例1のメタクリロイル基含有フェノールノボラック型熱硬化剤50g、合成例3のカルボキシル基含有エポキシアクリレート15gとトリメチロールプロパントリアクリレート15gを混合し、光開始剤としてイルガキュア651(チバ・ガイギー社製)3gと熱硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィン0.2gを添加して、永久レジストとした。

【0020】《比較例2》エポコート828 20g、合成例2のメタクリロイル基含有フェノールノボラック型熱硬化剤50g、合成例3のカルボキシル基含有エポキシアクリレート15gとトリメチロールプロパントリアクリレート15gを混合し、光開始剤としてイルガキュア651(チバ・ガイギー社製)3gと熱硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィン0.2gを添加して、永久レジストとした。

【0021】《アディティブ法多層プリント配線板の作製》内層回路板に触媒入り接着剤を塗布・硬化させ、表面を触媒活性化処理を施した内層回路板上に、実施例1~4及び比較例で得られた樹脂組成物を30μmの厚みで塗布し、100℃で10分間熱処理した。但し、比較例については、この熱処理後も液状でタックがあるため、レジスト上にカバーフィルムを接触させた。この積層板に所定のパターンを載置して、高圧水銀灯露光装置を用い照射量300mJ/cm²で露光した。次いで、水酸化ナトリウム水溶液により2Kg/m²のスプレー圧で現像した。水洗乾燥後、全面に1J/cm²の後露光をして、150℃、30分間熱処理した。これを70℃の無電解銅めっき液に10時間浸漬し、約20μmの無電解銅めっき皮膜を形成し、アディティブ法多層プリント配線板を作製した。

【0022】このようにしてアディティブ法多層プリント配線板が得られる過程でのレジスト特性について評価した結果を表1に示す。

表 1

	現像性	耐溶剤性	耐めっき液性	半田耐熱性	難燃性
実施例1	○	○	○	○	V-0
実施例2	○	○	○	○	V-0
実施例3	△	○	○	○	V-0
実施例4	△	○	△	△	V-0
比較例1	○	○	○	○	×
比較例2	○	○	○	○	×

【0023】《測定方法》

・現像性

○：現像できたもの

△：現像残りが若干あり

×：現像残りがあ

・耐溶剤性

アセトン浸漬20分間での変化の有無

○：全く変化が見られないもの

△：多少変化あり

×：変化あり

・耐めっき液性

無電解銅めっき工程での変化の有無

○：全く変化が見られないもの

△：多少変化あり

×：変化あり

・半田耐熱性

n=5で、全てが260℃、20秒で変化有無をみた。

○：変化なし

△：多少変化あり

×：変化あり

・難燃性

UL規格による

合格：V-0

×：クランプまで燃焼

20 【0024】

【発明の効果】以上のとおり、本発明のプリント配線板用永久レジスト樹脂組成物及びその硬化物は、高解像度で、かつ、アルカリ水溶液による現像が容易であるにもかかわらず、イソプロピルアルコール、トリクロロエチレン、塩化メチレン、アセトンなどに対する耐溶剤性、高温、高アルカリ性条件下で長時間行われる無電解めっきに対する耐めっき液性にも優れ、はんだ付け工程の260℃前後の温度にも耐える耐熱性と更には、優れた難燃性をもそなえたプリント配線板の製造を可能とした。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

G03F 7/027

識別記号

502

FI

G03F 7/027

502

(72)発明者 新井 政貴

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内